

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Patentschrift
(10) DE 43 42 996 C2

(51) Int. Cl. 5:
C03C 11/00
C 03 B 19/08
C 04 B 14/42
E 04 B 1/76

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(33) Innere Priorität: (32) (33) (31)

29.01.93 DE 43 02 499.8

(73) Patentinhaber:

Lias-Franken Leichtbaustoffe GmbH & Co KG, 91352
Hallerndorf, DE

(74) Vertreter:

Kessel und Kollegen, 90402 Nürnberg

(72) Erfinder:

Stiebert, Monika, 98693 Ilmenau, DE; Kleemann,
Michael, 98693 Ilmenau, DE; Eichel, Ralf, 98693
Ilmenau, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS	21 51 232
DE	40 38 637 A1
-EP	04 84 643
DE	39 41 732 A1
AT	2 57 078
US	26 91 248
EP	00 52 693

(54) Verfahren zur Herstellung von Schaumglasgranulat

(57) Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienendem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, mindestens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel,
— bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzusammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im Bereich folgender Gehalte (in Masse-%)

— in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteuertem Temperaturregime geschäumt werden.

SiO ₂	68,5—75 Masse-%
Na ₂ O	10—< 14 Masse-%
K ₂ O	bis 2,5 Masse-%
Al ₂ O ₃	1,8—3 Masse-%
CaO	> 6—11 Masse-%
MgO	0,5—4 Masse-%
Fe ₂ O ₃	bis 0,6 Masse-%
SO ₃	bis 0,4 Masse-%
TiO ₂	bis 1 Masse-%
BaO	0,5—3 Masse-%
Sonstige	bis 0,5 Masse-%,

1

gemischt werden,

- wobei der Alkalioxidgehalt weniger als 15 Masse-% beträgt,
- die Mischung vermahlen sowie anschließend mit dem Bindemittel und dem Blähmittel innig vermischt wird,
- die Mischung mittels Preßwalzen mit Preßdrücken von > 100 bis 200 MPa zu Preßlingen geformt wird,
- die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert und

DE 43 42 996 C2

DE 43 42 996 C2

Beschreibung

Die Erfahrung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienendem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, mindestens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel, bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzusammensetzung gemischt werden, bei dem diese Mischung vermahlen sowie anschließend mit dem Bindemittel und dem Blähmittel innig vermischt und in einem Formgebungsprozeß behandelt wird, so daß Rohgranulat anfällt, bei dem das Rohgranulat in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteuertem Temperaturregime geschäumt wird, und bei dem eine chemische Glaszusammensetzung der folgenden oxidischen Bestandteile mit der Maßgabe vorliegt, daß die Summe aller Bestandteile 100 Masse-% beträgt: SiO_2 , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , BaO , Sonstige, wobei der Alkalioxidegehalt (Na_2O und K_2O) in der Summe begrenzt ist.

Das Schaumglasgranulat wird als Leichtzuschlag in zementgebundenen Leichtmörteln, Leichtbetonen und Wärmedämmputzen verwendet und wird aus Recyclingglas hergestellt. Die Herstellung und die Zusammensetzung von Schaumgläsern, auch Blähgläser genannt, sind grundsätzlich bekannt. Die Einsatzfähigkeit eines Schaumglasgranulats in Zementverbunden beinhaltet die Forderung nach einer hohen chemischen Resistenz gegenüber der alkalischen Porenwasserlösung. Diese ist sowohl beim Abbindevorgang als auch zeitweise oder permanent während klimatisch bedingter Durchfeuchtungen der Zementmatrix vorhanden. Die chemische Beständigkeit des Schaumglases selbst ist abhängig von dessen oxidischer Zusammensetzung und der spezifischen Oberfläche, die während einer korrosiven Beanspruchung vorliegt.

Bei einem bekannten (EP-OS 0 484 634) Verfahren der eingangs genannten Art soll der Alkalioxidegehalt wenigstens 15 Masse-% betragen und ist folgende chemische Zusammensetzung des gemahlenen Glases angegeben, jeweils in Masse-%: SiO_2 70–75, Al_2O_3 1–2, CaO 3–6, MgO 2–4, BaO –1,0, Na_2O 14–16, K_2O 0,5–1,5 und Sonstiges –0,5. Die in einem Formgebungsprozeß zu behandelnde Mischung wird durch Granulieren zu Granulat geformt. Bei dem Verfahren ist ein relativ großer Alkalioxidegehalt gegeben, wobei für Na_2O 14–16% angegeben sind. Dieser relativ hohe Gehalt an Alkalioxide verschlechtert die Beständigkeit des Schaumglasgranulats gegen stark alkalische Lösungen. Die Einsatzfähigkeit eines Schaumglasgranulats in Zementverbunden beinhaltet jedoch die Forderung nach einer hohen chemischen Resistenz gegenüber der alkalischen Porenwasserlösung. Man ist also daran interessiert, den Gehalt an Alkalioxide zu verringern, um eine verbesserte Beständigkeit des Schaumglasgranulats gegen stark alkalische Lösungen zu erreichen. Wenn man bei dem bekannten Verfahren den Gehalt an Alkalioxide verringert, dann verringert sich auch das Ausmaß der erreichbaren Schäumung und erhöht sich die Temperatur des Wärmebehandlungsverfahrens, d. h. die Temperatur, die für die Schäumung nötig ist und bei der die Sinterung erfolgt.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Schaumglasgranulat bekannt (AT-PS 257 078), das kaum Angaben über die Zusammensetzung der in dem Formgebungsprozeß zu behandelnden Mischung macht. Diese Mischung wird mittels Preßwalzen zu Preßlingen gepreßt, die zerkleinert werden; die Preßwalzen arbeiten mit Preßdrücken von 50–1000 kp/cm², d. h. von 0,5–100 MPa. Es ist nicht zu entnehmen, welchen Einfluß dieser relativ niedrige Preßdruck auf das Ausmaß der erreichbaren Schäumung und die Temperatur der Wärmebehandlung hat.

Aufgabe der Erfahrung ist es nun, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, bei dem bei einer Verringerung des Alkalioxidegehalts eine Verringerung der erreichbaren Schäumung und eine Erhöhung der Temperatur der Wärmebehandlung vermieden sind. Das erfahrungsgemäß Verfahren ist, diese Aufgabe lösend, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalioxidegehalt weniger als 15 Masse-% beträgt und die chemische Zusammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im Bereich folgender Gehalte liegt:

45	SiO_2	68,5–75 Masse-%
	Na_2O	10–< 14 Masse-%
	K_2O	bis 2,5 Masse-%
	Al_2O_3	1,8–3 Masse-%
50	CaO	> 6–11 Masse-%
	MgO	0,5–4 Masse-%
	Fe_2O_3	bis 0,5 Masse-%
	SO_3	bis 0,4 Masse-%
	TiO_2	bis 1 Masse-%
55	BaO	0,5–3 Masse-%
	Sonstige	bis 0,5 Masse-%

daß die in dem Formgebungsprozeß zu behandelnde Mischung mittels Preßwalzen zu Preßlingen gepreßt wird und die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert werden, und daß die Preßwalzen mit Preßdrücken von > 100 bis 200 MPa arbeiten.

Bei dem erfahrungsgemäß Verfahren wird unter Verwendung von Recyclingglas, insbesondere Behälterglas und Flachglas, ein Schaumglasgranulat chemisch beständiger Zusammensetzung gegenüber der alkalischen Beanspruchung in der Zementmatrix und gleichzeitig ein Verfahren angegeben, das es gestattet, Schaumglasgranulat bestimmter Zusammensetzung mit gezielten Eigenschaften herzustellen. Dabei ist der Einfluß der Alkalioxide Na_2O und K_2O im Zusammenspiel mit den stabilisierenden Oxiden Al_2O_3 , CaO und MgO auf die chemische Beständigkeit des Schaumglasgranulates im Zement optimiert und sind die anteiligen Gehalte so festgelegt, daß schädigende Wirkung auf die Zementmatrix vermieden werden. Durch das erfahrungsgemäß Verfahren ist

gewährleistet, daß bei einer möglichst niedrig zu haltenden Sintertemperatur eine optimale Ausbildung der Porenstruktur und der damit verbundenen mechanischen und thermischen Eigenschaften des Schaumglasgranulates erfolgt.

Es wurde gefunden, daß die Einhaltung des Na_2O -Gehaltes unter 14 Masse-% und des Al_2O_3 -Gehaltes über 18 Masse-% für die Alkalibeständigkeit des Schaumglasgranulates in der Zementmatrix von besonderer Bedeutung ist. Die Begrenzung des Al_2O_3 -Gehaltes auf maximal 3 Masse-% dient vorwiegend dazu, die Sintertemperatur im Bereich von 750°C bis 850°C zu halten und damit Energie zu sparen. 5

Nach der Erfindung wird der Erdalkaligehalt von 8 bis 15 Masse-% und ein Alkaligehalt von weniger als 15 Masse-% angestrebt. Darin eingeschlossen ist auch die Minimierung des für die Granulation und Schäumung notwendigen Wasserglaszusatzes (Natriumsilikat).

Zuschläge üblicher aufgemahlener Glasrohstoffe wie z. B. Feldspate (Al_2O_3 und SiO_2), Sande (SiO_2), Tonerdehydrat ($\text{Al}(\text{OH})_3$) oder in Form von Kaolinen, Tonen (Alumosilikate) erhöhen die chemische Beständigkeit, erfordern jedoch höhere Sintertemperaturen und verschlechtern die Porenstruktur sowie die Druckfestigkeit. Daher betragen beim erfundungsgemäßen Verfahren die maximalen Beimengungen in Summe 2–5 Masse-% bezogen auf das Glas. 15

Die Herstellung der Zielzusammensetzung des erfundungsgemäßen Verfahrens erfolgt durch ein definiertes Mischen und gemeinsames Aufmahlen von geeigneten Glaschargen und Zusätzen. Folgende Zusätze, die schädliche Auswirkungen des Schaumglasgranulates in der Zementmatrix hervorrufen können, sollten ausgeschlossen werden:

Nitrate 20

Sulfate und andere Schwefelverbindungen

Chloride

Phosphate

fluorhaltige Verbindungen

borhaltige Verbindungen 25

Ebenso werden Gläser ausgeschlossen, deren Zusammensetzungen selbst oder in Kombination mit anderen Gläsern ungenügende Alkalibeständigkeit in der Zementmatrix bewirken, insbesondere werden borhaltige und/oder fluorhaltige Gläser nicht für die Herstellung des Schaumglasgranulates des erfundungsgemäßen Verfahrens eingesetzt. Das Schaumglasgranulat weist in Abhängigkeit von der Korngröße z. B. nachstehende Eigen- 30

Wärmeleitfähigkeit:	0,05–0,060 W/(m·K)
Dichte:	200–300 kg/m ³
Schüttdichte:	100–250 kg/m ³
Porendurchmesser:	0,0001–0,5 mm
Gasinhalt der Poren:	$\text{CO}_2, \text{CO}, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{Ar}$

Das erzeugte Schaumglasgranulat weist eine über den gesamten Kornquerschnitt gleichmäßige Porenverteilung auf. 40

Um ein mechanisch stabiles Rohgranulat zu erhalten, wird beim erfundungsgemäßen Verfahren über ein Kompaktier- und Zerkleinerungsverfahren durch die Druckeinwirkung eine notwendig gute Verdichtung und Benetzung aller Glasteilchen bei gleichzeitiger Minimierung des Wasserglaszusatzes erreicht. Die muldenförmig gestalteten profilierten Preßwalzen ermöglichen eine relativ gleichmäßige Verdichtung des Preßgutes über eine Durchwalkung des in den Walzspalt eingezogenen Materials. 45

Das erfundungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch die Anwendung von Preßdrücken von 100–200 MPa und die Verwendung von Glaspulver der Körnung kleiner 63 µm, vorzugsweise kleiner 40 µm, in Kombination mit einem Wasserglaszusatz (37–40 Be) von 5–10 Masse-% und einem kohlenstoffhaltigen Treibmittel, welches sich vorzugsweise im Wasserglas löst. Es entsteht ein Rohgranulat mit einer Rohdichte von ca. 1,5–1,8 g/cm³, das eine sehr feine und homogene Verteilung von Primärporen und Treibmitteln besitzt. 50

Mit Hilfe des Schäumungsprozesses, der vorzugsweise in einem Drehrohrofen bei Temperaturen zwischen 700 und 850°C, vorzugsweise 750°C bis 800°C, und Verweilzeiten von 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten, durchgeführt wird, erfolgt die Porenbildung im Durchmesserbereich von 0,0001 mm bis 0,5 mm. Der Hauptteil der Poren ist geschlossenporig, ihr Durchmesser beträgt weniger als 0,1 mm. Die Schüttdichte des Schaumglasgranulates liegt je nach Körnung zwischen 100 und 250 kg/m³. Der Schäumungsvorgang wird wesentlich durch den Viskositätsverlauf im Verarbeitungsbereich der sich aus den Ausgangskomponenten neubildenden Glasmatrix beeinflußt. Hierbei trägt das Oxid BaO in den Konzentrationen von vorzugsweise mehr als 0,5 Masse-% und weniger als 3 Masse-% dazu bei, das Temperaturintervall der für die Schäumung günstigen Viskosität zu verbreitern. Das Temperaturregime beinhaltet ebenfalls eine definierte Abkühlung der Granulien, um damit zu großen thermischen Materialspannungen zu vermeiden. 55

Die Erfindung wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Zwei Ausgangsgläser wurden in geeigneter Weise vermischt, um die obengenannte Zielzusammensetzung zu erreichen:

DE 43 42 996 C2

	33,33 Masse-%	66,67 Masse-%	Vermischt
	Glas 1	Glas 2	%
	%	%	%
5			
	SiO ₂	69,39	71,72
	Na ₂ O	12,49	11,86
10	K ₂ O	3,42	1,80
	Al ₂ O ₃	3,22	2,55
	CaO	6,45	8,77
15	MgO	2,42	2,16
	Fe ₂ O ₃	0,00	0,20
	SO ₃	0,00	0,01
20	TiO ₂	0,00	0,03
	BaO	2,62	0,87
	P ₂ O ₅	0,00	0,01
25	MnO	0,00	0,01
	Summe	100,00	100,00

30 Dieses Glas wurde auf eine Feinheit von kleiner 40 µm vermahlen, mit 10 Masse-% Wasserglas (37—40 Be) und 0,3 Masse-% Zucker innig vermischt und mit preßdrücken von ca. 150 MPa über eine Formmuldenwalzepresse verarbeitet. Die Zerkleinerung der Schülpfen erfolgte mittels einer Hammermühle. Das so gewonnene Gut wurde fraktioniert und das Über- und Unterkorn in den Arbeitskreislauf zurückgeführt. Die Sinterung und Schäumung fand in einem Drehrohrofen bei 770°C und 15 Minuten statt. Daraufhin erfolgte eine definierte Abkühlung des Materials, um thermische Spannungen zu vermeiden.

35 Die chemische Granulatzusammensetzung betrug bei Vernachlässigung des Glühverlustes:

	Massen-%
	SiO ₂ 71,94
40	Na ₂ O 12,27
	K ₂ O 1,73
	Al ₂ O ₃ 2,45
	CaO 8,43
45	MgO 2,08
	Fe ₂ O ₃ 0,19
	SO ₃ 0,01
	TiO ₂ 0,03
	BaO 0,84
50	P ₂ O ₅ 0,01
	MnO 0,01
	Summe 100,00

55 Gasinhalte der Poren: CO₂, CO, N₂, H₂, H₂O, O₂, Ar.
 Das auf diese Weise hergestellte Schaumglasgranulat besitzt vorzugsweise folgende physikalischen Eigenschaften:

60

65

DE 43 42 996 C2

Wärmeleitfähigkeit:	0,06 W/(m·K)	5
Dichte:	300 kg/m ³	
Schüttdichte je Kornfraktion		
0,5–1 mm:	250 kg/m ³	
1–2 mm:	225 kg/m ³	
2–4 mm:	180 kg/m ³	
4–8 mm:	150 kg/m ³	
Parendurchmesser:	0,0001–0,1 mm	10
mittlerer Parendurchmesser: (Messung mit Hg-Porosimeter):	0,0005 mm	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von als Leichtzuschlag dienendem Schaumglasgranulat aus gemahlenem Glas, 15 mindestens einem Bindemittel und mindestens einem Blähmittel,

— bei dem Recyclingglas aus verschiedenen Chargen geeigneter Gläser und Zusatzkomponenten zu einer Zielzusammensetzung des hergestellten Schaumglasgranulats im Bereich folgender Gehalte (in Masse-%)

SiO₂	68,5–75 Masse-%	20
Na₂O	10–< 14 Masse-%	
K₂O	bis 2,5 Masse-%	
Al₂O₃	1,8–3 Masse-%	
CaO	> 6–11 Masse-%	
MgO	0,5–4 Masse-%	
Fe₂O₃	bis 0,5 Masse-%	
SO₃	bis 0,4 Masse-%	
TiO₂	bis 1 Masse-%	25
BaO	0,5–3 Masse-%	
Sonstige	bis 0,5 Masse-%,	

gemischt werden,

— wobei der Alkalioxidegehalt weniger als 15 Masse-% beträgt,
— diese Mischung vermahlen sowie anschließend mit dem Bindemittel und dem Blähmittel innig

vermischt wird,

— die Mischung mittels Preßwalzen mit Preßdrücken von > 100 bis 200 MPa zu Preßlingen geformt wird,

— die Preßlinge zu Rohgranulat zerkleinert und

— in einem Wärmebehandlungsverfahren mit gesteuertem Temperaturregime geschäumt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Glaszusammensetzung der Gehalt der Erdalkalioxide CaO, MgO und BaO > 8 bis 15 Masse-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Körnung der vermahelnen Mischung weniger als 63 µm, vorzugsweise weniger als 40 µm beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung des Rohgranulats im Temperaturbereich von 700°C bis 850°C, vorzugsweise von 750°C bis 800°C, über eine Dauer von 3 bis 30 Minuten, vorzugsweise 15 Minuten, durchgeführt wird und die Abkühlung des verschäumten Granulats definiert gesteuert wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Herstellung eines Schaumglasgranulats mit den nachfolgenden physikalischen Eigenschaften eingestellt ist: Wärmeleitfähigkeit: 0,05–0,060 W/(m·K), Dichte: 200–300 kg/m³ und Schüttdichte 100–250 kg/m³.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Herstellung eines Schaumglasgranulats eingestellt ist, bei dem die Oberfläche vorwiegend geschlossenporig ist und im Kern Poren im Durchmesserbereich von 0,0001 mm bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,0001 mm bis 0,1 mm vorliegen.

60

65